

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-061992

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/022
G03F 7/028

(21)Application number : 07-214867

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1995

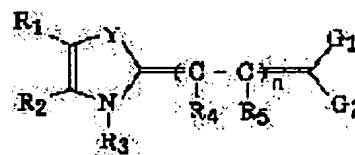
(72)Inventor : MIYAKE HIDEO
KAWAMURA KOICHI
WATANABE NORIAKI

(54) PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive planographic printing plate having higher sensitivity while safeness for white light and proof making property are maintained and a resistor mark can be easily recognized, by forming a photosensitive compsn. containing a specified compd. on a supporting body.

SOLUTION: This printing plate has a photosensitive compd. containing an o-naphthoquinone diazide compd., a polymer which is soluble with alkali water but insoluble with water, a blue coloring agent and a yellow or orange coloring agent expressed by formula on a supporting body. In formula, R1, R2 are independently hydrogen atoms, alkyl groups of 1-10 carbon number, aryl group, etc., R3-R5 are independently hydrogen atoms, alkyl groups of 1-10 carbon number, G1, G2 are independently alkoxy carbonyl groups, aryloxy carbonyl groups, etc., and one or more of R1-R5, G1, G2 have one or more sulfonic acid groups or carboxyl groups, Y is a bivalent atomic group selected from O, S, NR (R is a hydrogen atom or alkyl group or aryl group), Se, -C(CH3)2- and -CH=CH-, and n is an integer 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-61992

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/00	5 0 3	G 0 3 F	7/00
	7/004	5 0 5		7/004
	7/022			7/022
	7/028			7/028

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平7-214867	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月23日	(72) 発明者	三宅 秀夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 則章 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 感度が高く、換版性が向上し、レジスターマークが見やすく、更に白灯安全性が向上する感光性平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 下記のa)～d)を含有する感光性組成物を有する感光性平版印刷版。

- a) o-ナフトキノンジアジド化合物
- b) アルカリ水可溶、水不溶性のポリマー
- c) 青色系着色剤
- d) 特定の黄色系もしくは橙色系着色剤

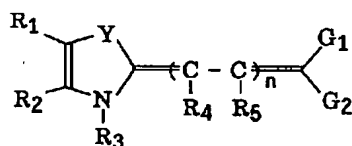
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記のa)～d)を含有する感光性組成物を支持体上に有することを特徴とする感光性平版印刷版。

- a) o-ナフトキノンジアジド化合物
- b) アルカリ水可溶、水不溶性のポリマー
- c) 青色系着色剤
- d) 一般式〔I〕で表わされる黄色系もしくは橙色系着色剤

【化1】

一般式〔I〕



式〔I〕中、R1及びR2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はアルケニル基を示す。またR1とR2は環を形成してもよい。R3、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基を示す。G1、G2はそれぞれ独立にアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基を示す。またG1とG2は環を形成してもよい。さらにR1、R2、R3、R4、R5、G1、G2のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。YはO、S、NR（Rは水素原子もしくはアルキル基又はアリール基）、Se、-C(CH3)2-、-CH=CH-より選ばれる2価原子団を示し、nは0、1を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性平版印刷版に関するものであり、特に感度が高く、検版性が向上し、レジスタマークが見やすく、更に白灯安全性が向上する感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 感光性平版印刷版は、製版される過程で現像前に、「白色灯」又は「白色灯と黄色灯との混合された蛍光灯」にやむを得ずさらされることがある。その際、感光性物質としてo-ナフトキノンジアジドが用いられている場合、400～450nm付近に吸収波長を有し436nmの白色灯の輝線の光を吸収するため、カブリ（網点の欠落や調子の変動）が発生する。このカブリを防止するために、436nmに吸収を持つ黄色の化合物を添加することが考えられるが、そのような化合物はo-

ナフトキノンジアジドと吸収波長が重なるため感度を低下させやすい。

【0003】 また別に、感光性平版印刷版は、現像後に、不要な画像や印刷版上のゴミの有無を確認するために検版が実施され、この際、画像と非画像とのコントラスト(ΔD)がよいと検版し易い。そこで、画像と非画像とのコントラストをつけるため、一般に青色の着色剤が用いられている。十分な検版性を得るには青色濃度を高くすることが考えられるが、十分な程にコントラストをつけると、o-ナフトキノンジアジドの黄色の比率が相対的に低下し、画像部が青系になり緑っぽさが減る。

【0004】 一方、フィルムと平版印刷版の位置合わせのために青色のボールペンで平版印刷版に書き入れられるレジスタマークは黄色灯下で位置合わせが行われるので、このように、画像部が緑から青系になることにより、レジスタマークが非常に見にくくなる。更に現像後行われる検版は白色灯で見ることが多いが、画像部が青系になると緑の時に比べて見にくくなることもわかった。

【0005】 これらを解決するにも、青系の画像部に400～500nmの吸収を有する黄色系もしくは橙系の着色剤の添加をして黄色味をつけ画像部を緑にする手段が有効である。しかし、画像部を緑にすることは、レジスタマークを見やすくし検版性を向上させるものの、黄色～橙色の着色剤の吸収波長が既述のo-キノンジアジドの吸収波長と重なることから、平版印刷版の感度を低下させる。

【0006】 上記のように、感度を低下させることなく白灯安全性の高い感光性平版印刷版を得ることは、感光性物質であるo-ナフトキノンジアジドの吸収波長と白色灯の波長が重複するため解決が難しい問題であった。更に、画像を青系から緑系にすることは、黄色系もしくは橙系の着色剤の吸収波長がo-ナフトキノンジアジドの吸収波長と重複するため上記と同様に難しい問題であった。この問題に対し着色剤の吸収波長を考慮し、特定の吸収波長と吸収分布を有する黄色系もしくは橙系の着色剤のみを用いることにより、o-ナフトキノンジアジドの吸収を阻害せず、カブリの原因となる白色灯の436nmの光を効率良く吸収でき、且つ青系の画像に黄色味を加えてレジスタマークを見やすくし更に検版性を向上させることができる。

【0007】 つまり、用いる黄色系もしくは橙系の着色剤は、高感度と黄色味の添加とを可能とするため、400nm～500nmの中頃に吸収のピークがあり、400nm～500nmの前半の吸収が小さい染料が好ましい。更に詳しく説明すると、本発明の感光性平版印刷版の露光に用いられる露光機の光線が405nm、417nm、436nmであるから、黄色着色剤は417nm以下の吸収ができるだけ小さいことが好ましい。更に白色灯の光線が436nmであるから、黄色着色剤は436nmに吸収のある

のが好ましく、白色灯に対する感度低下、つまり白色灯カブリを防止することができる。また更に、黄色着色剤は、500nmの吸光度が大きいと、青系の着色剤との混合で赤紫になり見にくくなるので、500nmの吸収が小さいことが好ましい。

【0008】即ち、用いる黄色着色剤は、400nm～500nmの中頃に吸収のピークがありかつ436nm：417nm：500nmの各波長の吸光度の比率が、100：65以下：40以下、好ましくは100：55以下：30以下、より好ましくは100：42以下：3以下のものである。（測定条件：約 5×10^{-6} MのTHF滴定）。このような特願平6-285447号に記載の着色剤を用いることで感度の低下を生じることなく白色灯安全性、検版性が向上し、更にレジスタマークが見やすい感光性平版印刷版が得られた。しかしながら該着色剤を用いた感光性平版印刷版ではまだ感度が不足しておりさらなる感度向上が必要であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように着色剤の吸収波長を考慮し、特定の吸収波長と吸収分布を有する黄色系もしくは橙色系の着色剤のみを用いることにより、 α -ナフトキノンジアジドの吸収を阻害せず、カブリの原因となる白色灯の436nmの光を効率良く吸収でき、且青系の画像に黄色味を加えてレジスタマークを見やすくし更に検版性を向上できたが感度としてはまだ不充分であった。そこで本発明の目的は白灯安全性、検版性、レジスタマークの見やすさを維持しつつ、さらに感度の高い感光性平版印刷版を提供することである。

【0010】

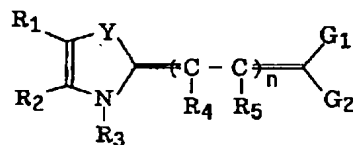
【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記構成によって達成される。下記のa)～d)を含有する感光性組成物を支持体上に有することを特徴とする感光性平版印刷版。

- a) α -ナフトキノンジアジド化合物
- b) アルカリ水可溶、水不溶性のポリマー
- c) 青色系着色剤
- d) 一般式〔I〕で表わされる黄色系もしくは橙色系着色剤

【0011】

〔化2〕

一般式〔I〕



【0012】式〔I〕中、R1及びR2はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はアルケニル基（これらの基は置換基を有してもよい）を示す。またR1とR2は環を形成してもよい。R3、

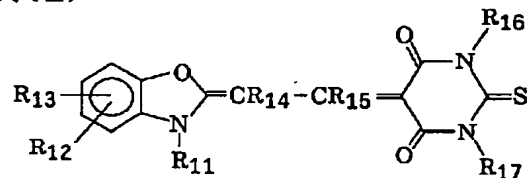
R4、R5はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基（置換基を有してもよい）を示す。

G1、G2はそれぞれ独立にアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基（これらの基は置換基を有してもよい）を示す。またG1とG2は環を形成してもよい。さらにR1、R2、R3、R4、R5、G1、G2のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。YはO、S、NR（Rは水素原子もしくはアルキル基又はアリール基（これらの基は置換基を有してもよい）を示す）、Se、-C(CH3)2-、-CH=CH-より選ばれる2価原子団を示し、nは0、1を示す。更に、本発明の感光性平版印刷版においては、前記d)の黄色系あるいは橙色系の着色剤が一般式〔II〕で表わされる化合物であることが好ましい。

【0013】

〔化3〕

一般式〔II〕



【0014】式〔II〕中、R11、R12、R13、R14、R15、R16及びR17はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はアリル基（これらの基は置換基を有してもよい）を表わし、R11、R12、R13、R14、R15、R16、R17のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。またR12、R13は共にそれが結合している炭素原子と共に環を形成してもよい。式〔I〕中、好ましくは、R11は、水素原子、置換してもよいアルキル基、アリル基（置換基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシスルホニル基、ハロゲン原子を示す）を示し、R12、R13は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換してもよいアリール基、アルキル基（置換基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシスルホニル基、ハロゲン原子を示す）を示し、更にR12、R13は環を形成していてもよく、R14、R15は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換してもよいアルキル基（置換基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシスルホニル基、ハ

ロゲン原子を示す)を示し、R16、R17は、それぞれ独立に水素原子、置換していてもよいアリール基、アルキル基、アリール基(置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を示す)を示す。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は上記構成により白色灯安全性が良好で検版性が良く、レジスターマークが見やすく且つ、感度が高い感光性平版印刷版を提供することができる。本発明は、着色剤の吸収波長を考慮し、特定の吸収波長と吸収分布を有し、スルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する黄色系もしくは橙色系の着色剤のみを用いることにより、オナフトキノンジアドの吸収を阻害せず、カブリの原因となる白色灯の436nmの光を効率良く吸収でき、且つ背景の画像に黄色味を加えてレジスターマークを見やすくし更に検版性を向上させることができるのに加え、カルボキシル基その他アルカリ可溶性基を有することでアルカリ現像液への溶解性を向上させその結果露光現像後の感度を向上させることができる。

【0016】本発明に用いる黄色系もしくは橙色系着色剤は例えば前記式〔I〕で示される化合物であることが好ましい。式〔I〕中、R1、R2、R3、R4、R5のアルキル基には例えばメチル基、エチル基などの炭素数1~10の無置換アルキル基、 $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$ などスルホン酸基含有アルキル基、カルボキシルメチル基、カルボキシルエチル基などのカルボキシル基置換アルキル基、 $-CH_2SO_2NHCH_3$ 、 $-CH_2SO_2NHC_6H_5$ などスルホンアミド置換アルキル基、 $-CH_2CONHCOCH_3$ 、 $-CH_2CONHCOCH_3$ などイミド置換アルキル基、 $-CH_2CH_2SO_2NHCOC_6H_4CH_3$ などN-スルホニルアミド置換アルキル基、 $-CH_2C_6H_4OH$ などフェノール性水酸基を有するアルキル基、 $-CH_2C_6H_4-SO_2NHSO_2-C_6H_5$ などスルホンイミド基含有アルキル基、 $-COOH-NEt_3$ 塩、 $COOH$ ジアザビシクロウンデセン(DBU)塩などカルボキシル基の塩を有するアルキル基、 $-SO_2N^+PhNa^+$ などスルホンアミドの塩を有するアルキル基、 $-C_6H_4ONa$ などフェノール性水酸基の塩を有するアルキル基、 $-SO_2N^+COC_6H_4CH_3Na^+$ などN-スルホニルアミドの塩を有するアルキル基、 $-CON^+COCH_3DBUH^+$ などイミド基を有するアルキル基などが好ましく、その他置換アルキル基として例えば非フェノール性水酸基、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基など)、ハロゲン原子(例えば、Cl、Brなど)、カルボアルコキシ基、スルホニル基、フェニル基、p-メトキシフェニル基などのアリール基、ビニル基、メチルビニル基、シンナミル基などが置換したアルキル基が挙げられる。R1及びR2のアリール基としてはフェニル基とナフチル基が好ましい。このアリール基は

置換されていてもよく、置換基としては例えば炭素数1~10のアルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基など)、ハロゲン原子(例えば、Cl、Brなど)、カルボキシル基、カルボアルコキシ基、スルホニル基、N-スルホニルアミド基、スルホンアミド基、イミド基、スルホン酸基、スルホンイミド基などの置換基が挙げられる。

【0017】R1及びR2のアルケニル基としては、例えばビニル基が好ましい。このアルケニル基は置換されていてもよく、置換基としては、例えば炭素数1~10のアルキル基、スルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩、炭素数6~18のアリール基が挙げられ、これらの置換基もメチル基、カルボキシル基など炭素数1~10の置換又は無置換のアルキル基で置換されていてもよい。R1とR2とは、環を形成していてもよく、環としては5員環、6員環もしくは芳香族環が縮環した5員環、6員環が例示される。また、これらの環はアルキル基、アリール基、置換アルキル基、置換アリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェニール性水酸基、スルホンイミド基又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩、カルボアルコキシ基、スルホニル基などの置換基を有していてもよい。G1及びG2としてのアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基のアルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、またそのアリール基としてはフェニル基又はナフチル基が好ましい。これらのアルキル基及びアリール基は置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1~10のアルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数1~10のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボアルコキシ基、スルホニル基、スルホアルコキシ基、炭素数6~18のアリール基、アシル基、ビニル基、シンナミル基が挙げられる。

【0018】G1とG2とが、それが結合している炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成する場合の環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるもので、例えば以下のものを挙げることができる。

(1) 1, 3-ジカルボニル核、例えば1, 3-インダンジオン、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、(2) ピラゾリノン核、例えば3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-

(2-ベンゾチアゾリン)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン、(3) イソオキサゾリン核、例えば3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等、(4) オキシインドール核、例えば1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール、(5) 2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核、例えばバルビツル酸又は2-チオバルビツル酸及びその誘導体。かかる誘導体としては、1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジエチル、1, 3-ジブチル等の1, 3-ジア
10 アルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-3-アリール体の他に、1-アリル-3-カルボキシベンチル、1, 3-ビス(カルボキシルベンチル)、1-カルボキシルプロピル-3-フェニル、1-カルボキシルプロピル-3-(4-ヒドロキシフェニル)、1-カルボキシルフェニル-3-フェニル、1, 3-ビス(カルボキシルフェニル)、1-アリル-3-
20 {2-(N-フェニルスルフェモイル)エチル}、1-エチル-3-{2-(N-ベンゾイルスルファモイル)エチル}、1, 3-ビス(ヒドロキシフェニル)、1-アリル-3-{2-(ベンゼンスルホニルアミノスルホニル)エチル}など1位及び又は3位に官能基を有するもの、

【0019】(6) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、例えばローダニン及びその誘導体。かかる誘導体としては3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルスーダニン等の3-アリールローダニン、3-カルボキシメチル
30 ローダニン、3-カルボキシエチルローダニン等の3-カルボキシアルキルローダニン、3-カルボキシフェニルローダニン等の3-カルボキシアリールローダニン等が挙げられる。(7) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3H, 5H)-オキサゾールジオン)核、例えば2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン、(8) チアナフテノン核、例えば3(2H)-チアナフテノン及び3(2H)-チ

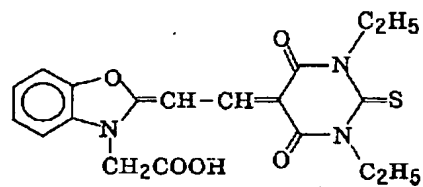
アナフテノン-1, 1-ジオキサイド、(9) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核、例えば3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン、(10) 2, 4-チアゾリジンジオン核、例えば2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン、(11) チアゾリジノン核、例えば4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、(12) 4-チアゾリノン核、例えば2-エチルメルカプト-5-チアゾリン-4-オン、2-アルキルフェニルアミノ-5-チアゾリン-4-オン、(13) 2-イミノ-2-オキソゾリン-4-オン(凝ヒダントイン)核、(14) 2, 4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核、例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン、(15) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン(2-チオヒダントイン)核、例えば2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、(16) 2-イミダゾリン-5-オン核、例えば2-n-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン、(17) フラン-5-オン、(18) 4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン核もしくは4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン核、例えばN-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン、N-n-ブチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン、(19) 置換もしくは非置換の4-ヒドロキシ-2H-ピラン-2-オン、4-ヒドロキシクマリン、(20) 置換もしくは非置換のチオインドキシル、例えば5-メチルチオインドキシル。

【0020】nは0, 1を示す。YはO, S, NR(但しRは水素原子もしくは置換又は無置換の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10、のアルキル基又はアリール基)、Se、-C(CH₃)₂-, -CH=CH-より選ばれる2価原子または原子団である。以下に一般式[1]の具体例を示す。

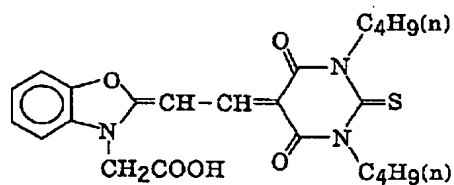
【0021】

【化4】

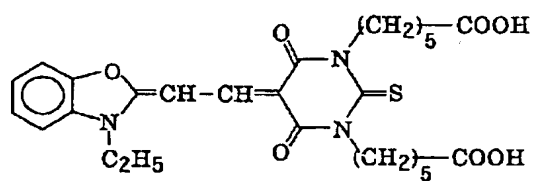
(I-1)



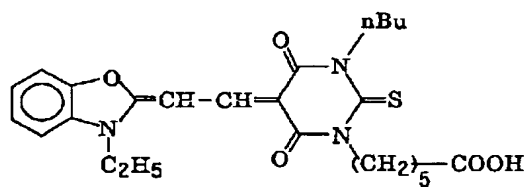
(I-2)



(I-3)



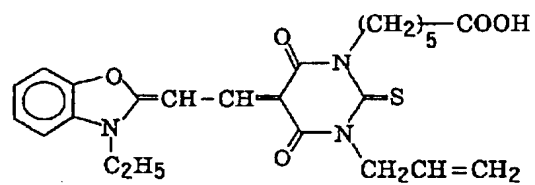
(I-4)



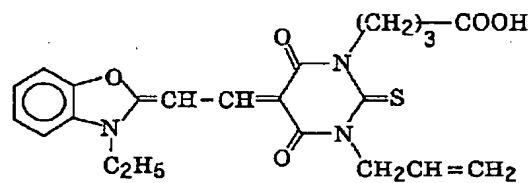
【0022】

【化5】

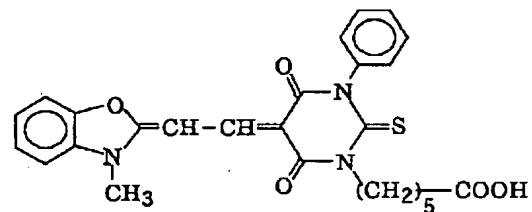
(I-5)



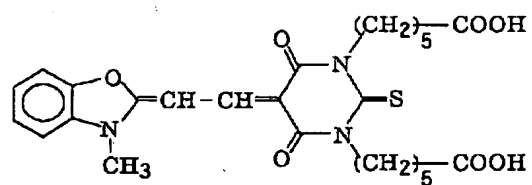
(I-6)



(I-7)



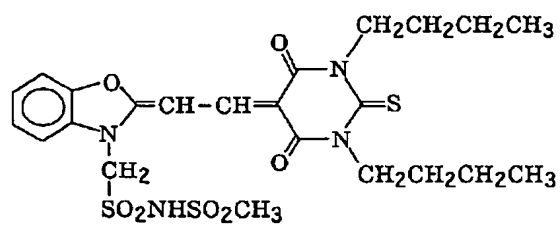
(I-8)



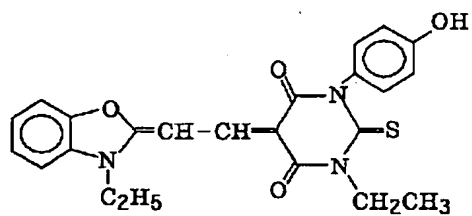
【0023】

【化6】

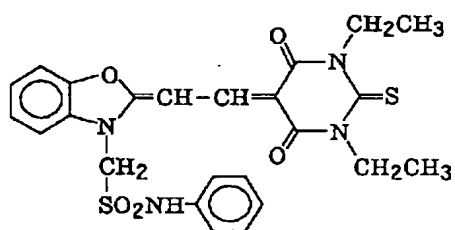
(I-9)



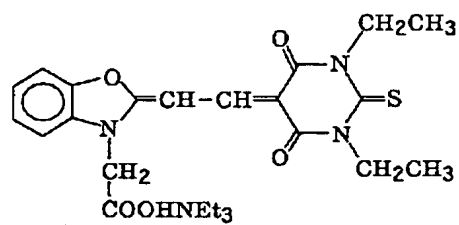
(I-10)



(I-11)



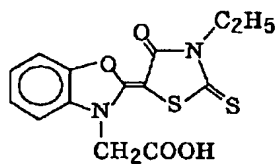
(I-12)



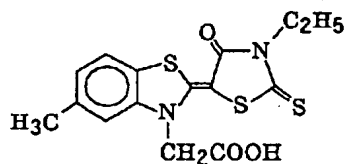
【0024】

【化7】

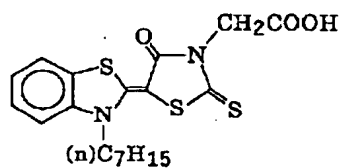
(I-13)



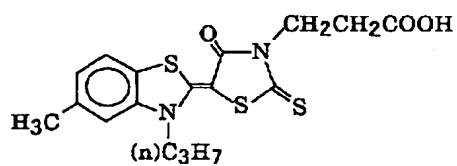
(I-14)



(I-15)



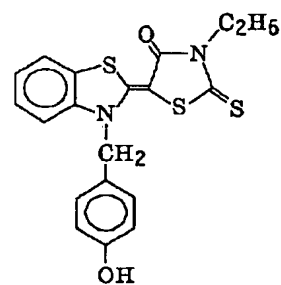
(I-16)



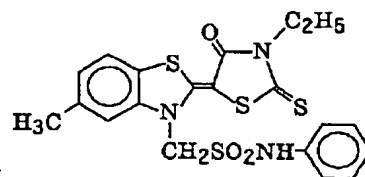
【0025】

【化8】

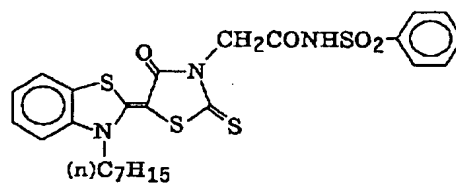
(I-17)



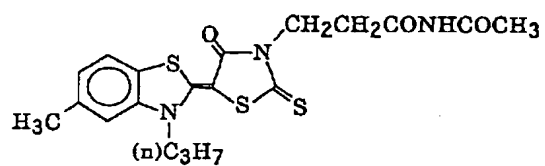
(I-18)



(I-19)



(I-20)



【0026】

【化9】

CCN1c2ccccc2O1=C/C=C/C3=C(NC(=O)O)S(=S)C3=OCC1=C(C(=O)C=CC2=C(S)N(CCC(=O)O)C2=O)c3ccccc13CCN(CC1=CC=CC=C1)C(=O)C(=O)N(CC)C(=O)C=Cc2c3ccccc3oc2n(CCCS(=O)(=O)NHS(=O)(=O)c4ccccc4)c5ccccc5

30

40

【0032】本発明に使用される。ーナフトキノンジアジド化合物は種々の物を用いることができる。また、特

50

ポリヒドロキシフェニル化合物を用いることもできる。ポリヒドロキシフェニル化合物は、米国特許第3635709号明細書に記載されているピロガロールとアセトンとの縮合物、米国特許第4028111号明細書に記載されている末端にヒドロキシ基を有するポリエステル、英国特許第1494043号明細書に記載されているようなp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体、米国特許3759711号明細書に記載されているようなp-アミノスチレンと他の共重合し得るモノマーとの共重合体、米国特許第3046120号明細書に記載されているフェノールホルムアルデヒド樹脂またはクレゾールホルムアルデヒド樹脂等である。特にピロガロールとアセトンとの縮合物を使用すると、感度、現像ラチチュードがすぐれた感光性組成物が得られる。

【0033】本発明においてポリヒドロキシフェニル化合物が用いられるとき、ポリヒドロキシフェニル化合物に縮合させる1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルハライド(A)と1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルハライド(B)はそれぞれ単独でも良いし一定の割合で混合しても良い。本発明に使用できる公知のo-ナフトキノンジアジド化合物としては特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13354号、特公昭41-11222号、同45-9610号、同49-17481号等の公報、米国特許第2797213号、同第3454400号、同第3544323号、同第3573917号、同第3674495号、同第3785825号、英国特許第1227602号、同第1251345号、同第1267005号、同第1329888号、同第1330932号、ドイツ特許第854890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

【0034】本発明の感光性組成物中に占める感光性化合物(好ましくはo-キノンジアジド化合物)の量は10~80重量%、好ましくは15~50重量%、より好ましくは20~35重量%である。

【0035】感光性化合物として用いられるo-ナフトキノンジアジド化合物は、単独でも感光層を構成するが、アルカリ水に可溶性樹脂を結合剤(バインダー)としてこの種の樹脂と共に使用することが好ましい。このようなアルカリ水に可溶性の樹脂としては、この性質を有するノボラック樹脂があり、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-又はm-p-, m-o-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾー

ルホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。その他、レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-又はm-p-, m-o-の混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂も挙げられる。

【0036】また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂、特開昭63-226641号、特開平2-167550号、特願平6-521125号、特開平7-28244号に記載の活性イミノ基を有するアクリル系樹脂、COOH基を有するアクリル系樹脂や上記官能基を二つ以上有するアクリル系樹脂、上記官能基を1つ以上有するウレタン系樹脂等種々のアルカリ可溶性の高分子化合物を用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は重量平均分子量が500~200,000が好ましい。

【0037】以上のアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、全組成物の90重量%以下、好ましくは30~80重量%、より好ましくは50~80重量%の添加量で用いられる。この範囲であると現像性及び耐刷性の点で好ましい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を感光層表面の感脂性を高めるため添加してもよい。

【0038】本発明における感光性組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4,4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0039】有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸

類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキセン-2, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0040】また、本発明における感光性組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK(商品名、第一工業(株)製、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型)、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15(商品名、三洋化成(株)製、アルキルイミダゾリン系)などが挙げられる。上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0041】さらに感光性組成物は、上記素材の他、必要に応じて可塑剤、界面活性剤などを添加することができる。例えば具体的な可塑剤としては、フタル酸エステル、燐酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体トリアセチレン、塩化パラフィン、ヒマシ油等が好ましく、具体的には、例えば、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸(n-ヘキシル-n-オクチル-n-デシル)、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、トデカン二酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリエチル、リン酸トリクレジル等が挙げられる。本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像

を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料やその他のフィラーなどを加えることができる。本発明に用いることのできる染料としては、特開平5-313359号公報に記載の塩基性染料骨格を有するカチオンと、スルホン酸基を唯一の交換基として有し、1~3個の水酸基を有する炭素数10以上の有機アニオンとの塩からなる塩基性染料をあげることができる。添加量は、全感光性組成物の0.2~5重量%である。

【0042】また、上記特開平5-313359号公報に記載の染料と相互作用して色調を変えさせる光分解物を発生させる化合物、例えば特開昭50-36209号(米国特許第3,969,118号)に記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン、特開昭53-36223号(米国特許4,160,671号)に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチルトリアジン、特開昭55-62444号(米国特許2,038,801号)に記載の種々のo-ナフトキノンジアジド化合物、特開昭55-77742号(米国特許4,279,982号)に記載の2-トリハロメチル-5-アリアル1,3,4-オキサジアゾール化合物などを添加することができる。これらの化合物は単独又は混合し使用することができる。

【0043】画像の着色剤として前記上記特開平5-313359号公報に記載の染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶性染料および塩基染料をあげることができる。具体的には、オイルグリーンBG、オイルブルーBO S、オイルブルー#603(以上、オリエント化学工業株式会社製)、ピクトリアピュアブルーBOH[保土谷化学(株)製]、ローダミンB(C145170B)、マラカイトグリーン(C142000)、メチレンブルー(C152015)等をあげることができる。本発明に用いられる青色系着色剤は吸収が500~600nmのものである。このような着色剤としては、例えば以下のものが挙げられる。エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、キシレノールブルー、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、オイルブルー#603[オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502[オリエント化学工業(株)製]、ピクトリアピュアブルーBOH[保土ヶ谷化学工業(株)製]、パテントピュアブルー[住友三國化学工業(株)製]、スーダブルーII[BASF社製]、m-クレゾールパーブル、ファーストファストバイオレットR、スルホローダニンB、フタロシアニン、ファストスカイブルー、コバルトブルー、アルカリブルー、インダンスロンプルー、チモールブルー、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロキシエチルアミノフェニルイミノナフトキノン

10

20

30

40

50

このような着色剤のうち対イオンを有するものは対イオンを別のイオンと交換したものも同じく好ましい。

【0044】本発明の感光物、アルカリ可溶性樹脂および上記各成分を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、アセトン、メタノール、エタノール、水、イソプロパノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。本発明における感光性層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1重量%、更に好ましくは0.05~0.5重量%である。上記のようにして設けられた感光層の表面は、真空焼付けを用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、かつ焼きボケを防ぐため、マット化することが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0045】本発明の感光性平版印刷版の画像露光に使用される光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランプなどがある。本発明の現像液及び補充液が適用されるPS版の支持体は、寸法的に安定な板状物である。かかる支持体としては、アルミニウム板などの金属板において本発明の効果が著しく発揮される。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフ

ィルムでもよい。用いられるアルミニウム板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。まず、アルミニウム板の表面は、所望により脱脂処理された後、粗面化処理される。その方法としては、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などと称せられる公知の方法を用いることが出来る。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することが出来る。このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。

【0046】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。アルミニウム板は、感光層を塗設する前に必要に応じて有機下塗層もしくは中間層が設けられる。この有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノー

ルアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0047】前記下塗層塗布溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m²が適当である。なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。本発明の現像液および補充液はアルカリ強度が比較的高いので、裏面からの酸化アルミニウムの溶出を抑えるためにバックコート層を有するPS版が好ましく用いられる。このようなバックコート層としては、例えば特開平5-45885号、特開平5-210235号および特開平6-35174号に詳しく記載されているものを用いることができる。

【0048】本発明の感光性平版印刷版に対する現像液は、実質的に有機溶剤を含まないアルカリ性の水溶液が好ましい。このような現像液に用いられる塩基性化合物としては珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウムなどのリン酸塩、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸塩、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸塩、および水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムが挙げられる。これらは単独でまたは混合して用いられる。

【0049】また別の塩基性化合物として、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどのような水溶性有機アミン化合物が挙げられる。このうち特にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが好ましく、無機アルカリ金属塩などと組み合わせて使用してもよい。また必要に応じて添加剤を加えてもよい。添加剤としてはアルコール類、界面活性剤、消泡剤、キレート剤、などが挙げられる。アニオン界面活性剤としては例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、

ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル塩類、例えばセチルアルコール燐酸エステルのナトリウム塩などのような脂肪族アルコール燐酸エステル塩類、例えばドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩類、例えばC₁₇H₃₃CON(CH₃)CH₂CH₂SO₃Naなどのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

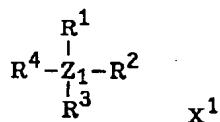
【0050】このような現像液のうちケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸アルカリを含有する現像液は、印刷時の汚れが生じにくいと好ましく、ケイ酸アルカリの組成がモル比で〔SiO₂〕/〔M〕=0.5～2.5（ここに〔SiO₂〕、

〔M〕はそれぞれ、SiO₂のモル濃度と総アルカリ金属のモル濃度を示す。）であり、かつSiO₂を0.8～8重量%含有する現像液が好ましく用いられる。また該現像液中には、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウムなどの水溶性亜硫酸塩や、レゾルシン、メチルレゾルシン、ヒドロキノン、チオサリチル酸などを添加することができる。これらの化合物の現像液中における好ましい含有量は、0.002～4重量%で、好ましくは0.01～1重量%である。但し、アルカリ金属珪酸塩からなる現像液・補充液は、自動現像機などを用いて現像処理する場合は、液のpHは高pHの一定領域に保たれているが、廃液となって排出されると、ある場合は空気中の炭酸ガスで、またある場合はpH低下操作によりゲル化してしまい廃液回収に支障を来したり、現像液が水洗工程などに流出してpHが下がった場合などにも部分的なゲルを生じカス状物が発生してスプレーパイプを詰まらせるなど不都合な点も見られることから珪酸塩を含まない現像液も好ましい。また、特願平7-35492号にみられるような

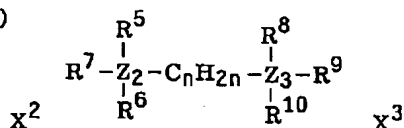
(1) 下記一般式(A)もしくは(B)で示される化合物、

【0051】
【化10】

一般式(A)



(B)



【0052】式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、環状アルキル基、ヒドロキシアルキル基、無置換もしくはアルキル置換のベンジル基、または置換もしくは無置換のフェニル基を示し、 $Z_1 \sim Z_3$ は N^+ 、 P^+ 、又は B^- を示し、 $Z_1 \sim Z_3$ が N^+ 又は P^+ の場合 $X^1 \sim X^3$ はアニオンを示し、また $Z_1 \sim Z_3$ が B^- の場合 $X^1 \sim X^3$ はカチオンを示し、 n は1～5の整数を示す。

(2) フェノール類、糖類、オキシム類及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の pH 11.5

(3) 第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、 n -ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、およびテトラブチルアンモニウムヒドロキシドから選ばれる少なくとも1種のアルカリ剤からなる現像液を用いることも好ましい。

【0053】消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含ませることもできる。硬水軟化剤としては例えば $Na_2P_{2O_7}$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ 、カルゴン（ポリメタ燐酸ナトリウム）などのポリ燐酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウ

ム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類、2-ホスホンブタントリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホンブチントリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて最適量が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲で含有させられる。

【0054】本発明の感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、特開昭59-58431号の各公報に記載されている方法で製版処理してもよいことは言うまでもない。即ち、現像処理後、水洗してから不感脂化処理、またはそのまま不感脂化処理、または酸を含む水溶液での処理、または酸を含む水溶液で処理後不感脂化処理を施してもよい。さらに、この種の感光性平版印刷版の現像工程では、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4, 882, 246号に記載されている方法で補充することが好ましい。

【0055】また、上記のような製版処理は、特開平2-7054号、同2-32357号に記載されているような自動現像機で行なうことが好ましい。また、本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗又はリンスしたのちに、不必要な画像部の消去を行なう場合には、特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を用いることが好ましい。更に製版工程の最終工程で所望により塗布される不感脂化ガムとしては、特公昭62-16834号、特公昭62-25118号、特公昭63-52600号、特開昭62-7595号、特開昭62-11693号、特開昭62-83194号の各公報に記載されているものが好ましい。更にまた、本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗又はリンスし、所望により消去作業をし、水洗したのちにバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、特公昭55-28062号、特開昭62-31859号、特開昭61-159655号の各公報に開示されているような整面液で処理することが好ましい。

【0056】

【実施例】以下、本発明の合成例および実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

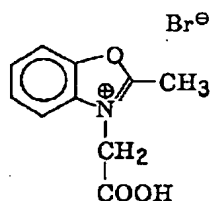
【0057】実施例1～7および比較例1～7

具体例〔I-1〕の合成

1) 2-メチルベンゾオキサゾール212g、プロモ酢酸445gを2リットル三口フラスコに仕込み120℃で3時間加熱した。その後放冷しアセトニトリル600mlを加え、生じた沈殿をろ取し、下記構造の化合物Aを329g得た。

【0058】

【化11】



化合物A

【0059】2) N, N'-ジエチル-2-チオバルビツール酸300g、N, N'-ジフェニルホルマミジン294g、ケロシン1.5リットルを3リットル三口フラスコにはかりとり120℃で1時間加熱した。その後放冷し、メタノール12リットルへ注ぎ攪拌した。生じた沈殿をろ取しメタノールでリンス後、再ろ取し下記構造の化合物Bを396g得た。

【0060】

【化12】

下塗り液(A)

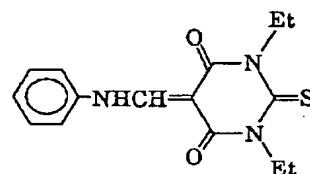
アミノエチルホスホン酸	0.10g
フェニルホスホン酸	0.15g
トリエタノールアミンの塩酸塩	0.05g
β-アラニン	0.10g
メタノール	40g
純水	60g

このようにして基板(II)を作製した。

【0063】次にこの基板(II)上に次の感光液(I)をロッドコーティングで25ml/m²塗設し、100℃で

〔感光液(I)〕

1, 2-ジアゾナフトキノ-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許 第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの)	0.45g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂(メタ、パラ 比:6対4、重量平均分子量3,000、数平均分子量1,100、 未反応のクレゾールを0.7%含有)	1.1g
m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂(重量平 均分子量1,700、数平均分子量600、未反応のクレ ゾールを1%含有)	0.3g
ピロガロールとアセトンの縮合生成物(重量平均分子量 2,200、数平均分子量700)	0.1g



化合物B

【0061】3) 化合物A144gと化合物B161g、テトラヒドロフラン700ml、ジアザビスクロウンデセン161gを2リットル三口フラスコにはかりとり攪拌した。生じた沈殿をろ取水へ加え塩酸にて中和した。沈殿をろ取し乾燥することで具体例〔I-1〕の化合物80gを得た。厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20%H₂SO₄水溶液中、電流密度2A/dm²において厚さが2.7g/m²になるように陽極酸化し、基板(I)を調製した。

【0062】このように処理された基板(I)の表面に下記組成の下塗り液(A)を塗布し80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は30mg/m²であった。

1分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は約1.7g/m²であった。

ポリ〔N-（P-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート〕（各モノマのモル比は順に40：40：20、重量平均分子量40,000、数平均分子量20,000）	0. 2 g
p-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂（米国特許第 4, 123, 279号明細書に記載されているもの）	0. 0 2 g
ナフトキノンジアジド-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド	0. 0 1 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0. 0 2 g
安息香酸	0. 0 2 g
4-〔p-N-（p-ヒドロキシベンゾイル）アミノフェニル〕-2, 6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン	0. 0 2 g
N-（1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホニルオキシ）-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド	0. 0 1 g
ビクトリアピュアーブルーBOH〔保土谷化学（株）製〕の対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料	0. 0 5 g
表1記載の黄色系もしくは橙色系着色剤	0. 0 3 g
1-〔 α -メチル- α -（4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル）エチル〕-4-〔 α , α -ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル）エチル〕ベンゼン	0. 0 4 g
（特開平6-282067号公報の化合物（X））	
メガファックF-176（大日本インキ化学工業（株）製フッ素系界面活性剤）	0. 0 1 g
メチルエチルケトン	2 0 g

このようにして作製した感光性平版印刷版を真空焼杯中
で透明ポジティブフィルムを通して1mの距離から3kWの
メタルハライドランプにより1分間露光を行った
後、25℃、30秒間SiO₂/Na₂Oのモル比が1. 30
74の珪酸ナトリウムの5. 26%水溶液（pH=1.
2. 7）で現像した。画像の見やすさを白色灯下で目視
判定し、検版性の評価とした。感度は富士写真フィルム
（株）製でステップウエッジ（各段の濃度差が0. 1
5）を上述の方法で露光、現像処理し、クリアー段数で
表した。段数が高い程、感度が高いことを示す。これら
の結果を表1に示す。

【0064】

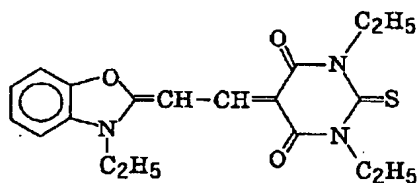
【表1】

表 1

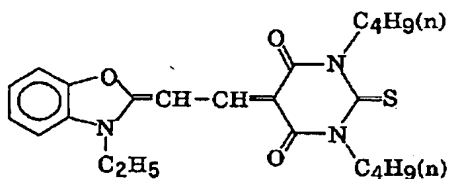
	黄色系もしくは 橙色系着色剤	GSクリア感度
実施例1	[I-1]	6.0
実施例2	[I-2]	6.0
比較例1	[III-1]	5.0
比較例2	[III-2]	5.0

【0065】基板(1)を70℃の珪酸ソーダの2.5%水溶液に1分間浸漬し、水洗し、乾燥させた。このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液(B)を塗布し80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は30mg/m²であった。

[III-1]



[III-2]



下塗り液(B)

フェニルフォスホン酸

0.10g

メタノール

40g

純水

60g

このようにして基板(III)を作製した。次にこの基板(III)上に次の感光液(II)をロッドコーティングで25ml/m²塗設し、100℃で1分間乾燥してポジ型感光性

平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は約1.0g/m²であった。

感光液(II)

1. 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと

2. 3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとのエステル

化反応物

0.75g

表2に記載のポリマー

2.0g

2-(p-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロル

メチル-s-トリアジン

0.02g

ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド

0.03g

クリスタルバイオレット

0.01g

オイルブルー#603(オリエント化学工業株式会社製)

0.015g

表2記載の黄色系もしくは橙色系着色剤

0.03g

エチレンジクロリド

18g

2-メトキシエチルアセテート

12g

【0066】これらの感光性平版印刷版をそれぞれ2KWのメタルハイドランプで1mの距離よりポジ透明原画を通して40秒間露光した。露光した感光性平版印刷

版を次に示す条件で現像処理を行った。すなわちまず富士写真フイルム(株)製自現機スタブロン900NPに下記の現像液(pH10)と富士写真フイルム(株)製

フィニシャーFP-2をそれぞれ仕込み、現像液温30℃、現像時間12秒の条件にて現像処理を行った。

現像液

炭酸ナトリウム・1水塩	6 g
炭酸水素ナトリウム	3 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	2 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 g
水	500 g

感度は富士写真フイルム（株）製でステップウエッジ 高いことを示す。これらの結果を表2に示す。

（各段の濃度差が0.15）を上述の方法で露光、現像 【0067】

処理し、クリア段数で表した。段数が高い程、感度が 10 【表2】

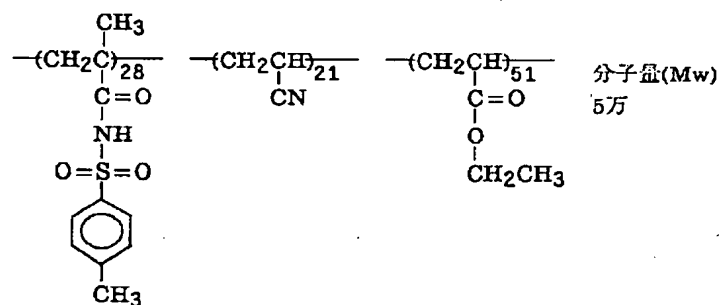
表 2

	ポリマー	黄色系もしくは 橙色系着色剤	GSクリア感度
実施例3	[IV-1]	[I-1]	5.5
実施例4	[IV-2]	[I-2]	6.0
実施例5	[IV-3]	[I-1]	5.5
比較例3	[IV-1]	[III-1]	4.5
比較例4	[IV-2]	[III-2]	5.0
比較例5	[IV-3]	[III-1]	4.5

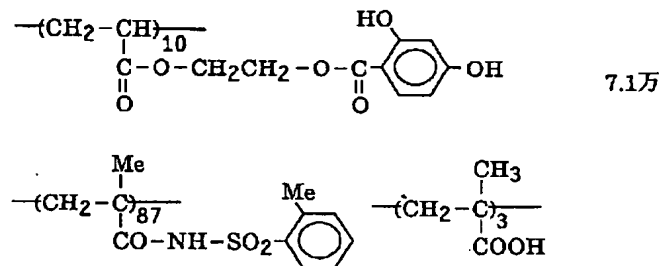
【0068】

【化13】

[IV-1]



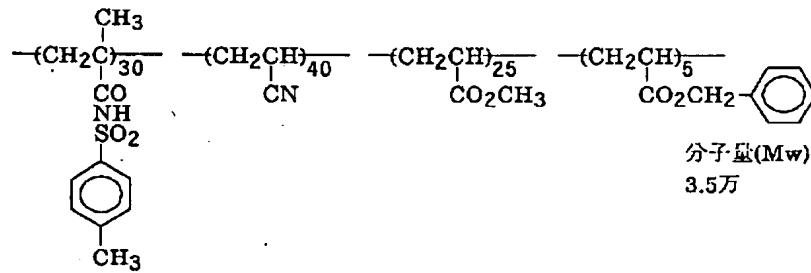
[IV-2]



【0069】

【化14】

[IV-3]



【0070】次に基板(II)上に次の感光液をロッドコーティングで25ml/m²塗設し、100℃で1分間乾燥

してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は約1.3g/m²であった。

感光液(III)

1. 2-ジアゾナフトキノーン-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂のエステル化物 (重量平均分子量3000)	0.8g
フェノールホルムアルデヒド樹脂 (重量平均分子量12000、3核体以上の成分が95%)	1.68g
アクリルポリマー[IV-1]	0.72g
ナフトキノンジアジド-1, 2-ジアジド-4-スルホン 酸クロリド	0.02g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.04g
安息香酸	0.02g
4-[p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)ア ミノフェニル]-2, 6-ビス(トルクロロメチル)- S-トリアジン	0.04g
ビクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学(株)製)の 対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料	0.07g
表3記載の黄色系もしくは橙色系着色剤	0.03g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製)	0.016g
メチルエチルケトン	25g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10g

【0071】さらに以下のマット形成樹脂液を吹きつけてマット層を形成した。マット層形成用樹脂液としてメチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸(仕込重量比65:20:15)共重合体の一部をナトリウム塩とした12%水溶液を準備し、回転霧化静電塗布機で霧化頭回転数25,000rpm、樹脂液の送液量は40ml/分、霧化頭への印加電圧は-90kV、塗布時の周囲温度は25℃、相対湿度は50%とし、塗布後2.5秒で塗布面に蒸気を吹き付けて湿潤させ、ついで湿潤した3秒後に温度60℃、湿度10%の温風を5秒間吹き付けて乾燥させた。このようにして得られたPS版に、原稿フィルムを通して1mの距離から3kWのメタルハライドランプを用いて、60秒間露光した。露光した感光性平版印刷版を次に示す条件で現像処理を行った。すなわちまず富士写真フィルム(株)製自現機スタブロン900NPに下記現像液2.2リットルと富士写真フィルム(株)製フィニッシャーFP-2をそれぞれ

仕込み、現像液温30℃、現像時間12秒の条件にて現像処理を行った。

【0072】現像液1

サッカロース(0.15ml/リットル)にテトラブチルアンモニウムブロマイド(0.2g/リットル)を加え、NaOHでpHを12.5にした現像液。

現像液2

40 スルホサリチル酸(0.15ml/リットル)にテトラブチルアンモニウムブロマイド(0.2g/リットル)を加え、NaOHでpHを12.5にした現像液。感度は富士写真フィルム(株)製でステップウェッジ(各段の濃度差が0.15)を上述の方法で露光、現像処理し、クリアー段数で表した。段数が高い程、感度が高いことを示す。これらの結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

表 3

	黄色系もしくは 橙色系着色剤	現像液	GSクリア感度
実施例6	[I-1]	1	6.0
実施例7	[I-1]	2	6.0
比較例6	[III-1]	1	5.0
比較例7	[III-1]	2	5.0

【0074】厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を5%水酸化ナトリウム水溶液中で65℃で1分間脱脂処理を行った後、水洗し、10%硫酸水溶液中で25℃、1分間浸漬し、中和した後水洗した。このアルミニウム板を1.0重量%の塩酸水溶液中、25℃で交流電流密度100A/dm²で60秒間電解粗面化を行った後、5%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を行い、その後、20%硫酸溶液中で温度20℃、電気密度3A/dm²、処理時

間1分の条件で陽極酸化処理を行う。さらに0.01%の酢酸ナトリウム水溶液に85℃で30秒間浸漬した後、80℃で5分間乾燥して支持体を得た。上記のように作成した支持体に次の組成の感光性組成物の塗布液1-1をワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥して感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は約2.0g/m²であった。

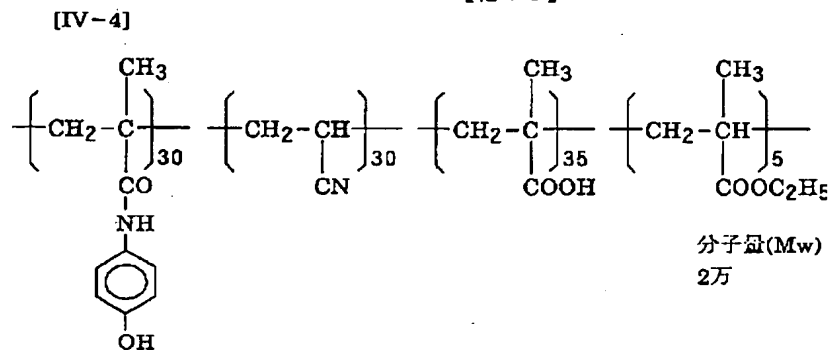
【0075】

〔感光性組成物の塗布液〕

没食子酸-レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂	1.0g
フェノールとm-p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの共重合樹脂（フェノールとクレゾールのモル比3：7、分子量1600）	6.2g
ナフトキノ-1，2-ジアジト-5-スルホニリクロライドとピロガロールアセトン樹脂（分子量3000）とのエステル化物（縮合率50%）	1.5g
アクリル樹脂〔IV-4〕	0.5g
シスシクロヘキサジカルボン酸	0.5g
フタル酸ジブチル	0.1g
ポリエチレングリコール#2000	0.2g
ビグトリアピュアブルーBOH（保土谷化学社製）	0.08g
2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-（p-メトキシシチリル）-S-トリアジン	0.15g
表4記載の黄色系もしくは橙色系着色剤	0.8g
フツ素系界面活性剤FC-430（住友3M社製）	0.03g
メチルエチルケトン	30ml
プロピレングリコールモノメチルエーテル	69.5ml
ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	0.5ml

【0076】

【化15】



【0077】こうして得られた感光性平版印刷版を、光源として2kWメタルハライドランプ（岩崎電気社製ア

イドルフィン2000)を使用し、8.0mW/cm²で70秒間照射露光した。露光した感光性平版印刷版を次に示す条件で現像処理を行った。すなわち富士写真フィルム(株)製自現機スタブロン900NPに下記の現像液

〔現像液〕(25℃でpH=11.5)

A珪酸カリ(日本化学工業社製)

KOH

ペレックスBL(花王社製アニオン界面活性剤)

水

290重量部

15重量部

50重量部

5000重量部

感度は富士写真フィルム(株)製でステップウエッジ 10

(各段の濃度差が0.15)を上述の方法で露光、現像処理し、クリアー段数で表した。段数が高い程、感度が高いことを示す。これらの結果を表4に示す。

【0078】

【表4】

表 4

	黄色系もしくは 橙色系着色剤	GSクリア感度
実施例8	[I-1]	6.0
比較例8	[III-1]	5.0

と富士写真フィルム(株)製フィニシャーFP-2をそれぞれ仕込み、現像液温30℃、現像時間12秒の条件にて現像処理を行った。

【0079】

【発明の効果】本発明は、感度の低下を生じることなく、白色灯安全性が向上し、検版性が向上し、更にレジスターマークが見やすい感光性平版印刷版を提供することができる。